

BEST AVAILABLE COPY

PAT-NO: JP02000272990A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000272990 A

TITLE: CRUCIBLE COMPRISING PYROLYTIC GRAPHITE AND
USED FOR GROWING SINGLE CRYSTAL

PUBN-DATE: October 3, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOMITA, MITSUTERU	N/A
HIROSE, TAKASHI	N/A
HORIO, TAISHIN	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IBIDEN CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11081337

APPL-DATE: March 25, 1999

INT-CL (IPC): C30B011/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a crucible which does not contaminate a grown crystal and does not have a site to be used as a nucleus for growing a crystal, by depositing carbon in the shape of the crucible by a pyrolysis method and controlling the surface roughness of the crucible to a specific value or small.

SOLUTION: The inner surface roughness R_{max} of the crucible is $\leq 10 \mu m$, preferably $\leq 5 \mu m$. The deposit of carbon on the surface of a crucible mold in a crucible shape by a pyrolytic method can be carried out, for example, by a

method comprising charging and bringing a carbon source compound such as a hydrocarbon, for example, methane, a halogenated hydrocarbon, for example, dichloromethane, into contact with a substrate (usually graphite) heated at a high temperature of 1,200 to 2,200°C and thereby producing and depositing the pyrolyzed carbon. Preferably, the total ash amount of the pyrolyzed carbon is ≤ 5 ppm. Further preferably, the ratio of a thermal expansion coefficient at 25 to 400°C in the direction parallel to a surface close to the inside surface of the crucible to a thermal expansion coefficient in the direction parallel to a surface close to the outside surface of the crucible is 1 ± 0.01 .

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

DERWENT-ACC-NO: 2001-094830

DERWENT-WEEK: 200111

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Crucible for raising single crystal such as
silicon and compound semiconductors, has predefined surface
roughness and is coated with carbon in the inner surface
by pyrolytic carbon method

PATENT-ASSIGNEE: IBIDEN CO LTD[IBIG]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0081337 (March 25, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 2000272990 A</u>	October 3, 2000	N/A
004 C30B 011/00		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP2000272990A	N/A	1999JP-0081337
March 25, 1999		

INT-CL (IPC): C30B011/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000272990A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Sedimentation of carbon is carried out to the crucible shape by the pyrolytic carbon method and the inner surface of a crucible (3) has surface roughness (Rmax) of 10 μ m or less.

USE - For manufacture of single crystal such as silicon and compound semiconductors.

ADVANTAGE - High purity crystals are obtained. The crucible has excellent chemical stability and heat resistance. Contaminations on crystals

are
avoided.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the outline of the
apparatus which
manufactures the crucible for single crystal growth.

Crucible 3

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

TITLE-TERMS: CRUCIBLE RAISE SINGLE CRYSTAL SILICON COMPOUND
SEMICONDUCTOR

PREDEFINED SURFACE ROUGH COATING CARBON INNER SURFACE
PYROLYSIS
CARBON METHOD

DERWENT-CLASS: L03 U11

CPI-CODES: L04-B01; L04-D;

EPI-CODES: U11-B02B; U11-F02A2;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-028220

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-071943

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-272990
(P2000-272990A)

(43)公開日 平成12年10月3日(2000.10.3)

(51)Int.Cl.⁷
C 3 0 B 11/00

識別記号

F I
C 3 0 B 11/00

テ-マ-ト*(参考)
C 4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平11-81337

(22)出願日 平成11年3月25日(1999.3.25)

(71)出願人 000000158

イビデン株式会社
岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

(72)発明者 富田 光輝

岐阜県大垣市青柳町300番地 イビデン株
式会社青柳工場内

(72)発明者 広瀬 敬司

岐阜県大垣市青柳町300番地 イビデン株
式会社青柳工場内

(74)代理人 100089406

弁理士 田中 宏 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱分解黒鉛からなる単結晶成長用のルツボ

(57)【要約】

【課題】 育成結晶を汚染しない化学的安定性を有し、かつ単結晶育成のルツボ内面が平滑である、単一の熱分解炭素材料からなるルツボの提供。

【構成】 ルツボの内の表面粗度Rmaxが10μm以下であり、熱分解炭素法によりルツボ形状に炭素を沈積して得られたことを特徴とする単結晶成長用ルツボ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ルツボの内面の表面粗度 R_{max} が 10μ 以下であり、熱分解炭素法によりルツボ形状に炭素を沈積して得られたことを特徴とする単結晶成長用ルツボ。

【請求項2】 沈積した熱分解炭素の全灰分量が 5ppm 以下であることを特徴とする請求項1に記載の単結晶成長用ルツボ。

【請求項3】 ルツボの内側表面近傍の面に平行な方向の $25^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ の熱膨張率係数とルツボ表面外表面近傍の面に平行方向の熱膨張係数との比が 1 ± 0.01 であることを特徴とする請求項1又は2記載の単結晶成長用ルツボ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコン半導体や化合物半導体などの単結晶体を製造するのに使用される、特に化合物半導体の単結晶体を垂直ブリッジマン法（VB法）又は垂直温度勾配法（VGf法）により単結晶体を製造するのに使用される黒鉛ルツボに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来GaAs化合物半導体などの単結晶体を成長させるのに用いられるルツボとしては、熱分解窒化ほう素（PBN）を使用したルツボや窒化ほう素の焼結体などを用いたルツボなどが知られていたが、ルツボ構成成分のボロンが単結晶中に混入してくるという問題があった。そこで、前記問題を解消するために、前記材質のルツボの使用に代えて、カーボン製のルツボの使用が考えられるが、入手可能なカーボン製のルツボでは、ルツボのカーボンから粉末が発生し、これが単結晶体製造において汚染の原因となることが知られている。また、前記問題を解決するものとして、前記PBN材料等からなるルツボの内面をガラス状カーボンや熱分解カーボンで被覆することの提案がされている（特開平2-289484号公報参照）。そして、こうすることにより、ルツボの内面が滑らかになり、得られる単結晶の結晶特性が優れ、また前記粉末の脱着の問題もなく、かつ、製作コストが安くなったことに言及している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記提案のルツボは、PBN製のルツボの内面にガラス状カーボンや熱分解カーボンを被覆する必要があり、垂直ブリッジマン法（VB法）又は垂直温度勾配法（VGf法）で使用されるルツボの形状が、種子結晶収納部を有するため、前記ガラス状カーボンや熱分解カーボンが均一に被覆することが難しいという問題がある。また、PBN等と炭素という異質の材質の層が積層された構造であるために、それぞれの層を構成する材料が加熱や冷却の際に異なった挙動をするためクラックを起し安いという

問題点があり、また前記ルツボの構造に基づく均一被覆の難しさから、被覆の不均一の原因より、更に前記クラックの発生が増幅されるという問題があった。従って、単一材料からなり、育成される結晶を汚染することがない化学的安定性を有し、かつ育成単結晶と接触するルツボ内面が平滑で、結晶成長の核となる箇所を形成しないルツボが望まれる。よって、本発明の課題は、前記特性を具備したルツボを提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、ルツボの内面の表面粗度 R_{max} が 10μ 以下であり、熱分解法によりルツボ形状に炭素を沈積して得られる単結晶成長用ルツボであり、また、前記単結晶成長用ルツボの熱分解炭素の全灰分量を 5ppm 以下とし、更に、ルツボの内側表面近傍の面に平行な方向の $25^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ の熱膨張係数とルツボ表面外表面近傍の面に平行方向の熱膨張係数との比が 1 ± 0.01 である単結晶成長用ルツボである。また更に好ましくはルツボの厚さ方向の $25^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ の熱膨張係数とルツボ表面に平行方向の熱膨張係数との比（異方比）が 1.6 以下であるようにした単結晶成長用ルツボである。本発明の単結晶成長用ルツボは、作成するルツボの内面形状に対応する外形を有し、該外形の表面粗度 R_{max} ができる限り小さく、換言すればできる限り平滑な、好ましくは表面粗度 R_{max} が $10\mu\text{m}$ 以下であり、沈積される熱分解炭素の熱膨張率よりも大きな熱膨張率を有する炭素材料よりなるルツボ型の前記表面に、熱分解法によって所望の厚さの炭素を沈積させた後、冷却して、ルツボ型と沈積により形成された炭素ルツボの熱膨張率差によって、前記ルツボ型表面から、熱分解炭素の沈積によって形成されたルツボを分離することによって、製造できる。なお、本願明細書において、表面粗度 R_{max} とは、JIS B0601の表面粗さの定義による。

【0005】

【発明の実施の形態】前記ルツボ型表面に熱分解法によりルツボ形状に炭素を沈積する手段としては、従来から知られている化学気相蒸着法を利用することができる。このような方法の一般的なものとしては、例えば $1200^{\circ}\text{C}\sim 2200^{\circ}\text{C}$ のような高温に加熱された基材、通常黒鉛からなる基材に、例えばメタン、プロパン、ベンゼン、アセチレンなどの炭化水素、又はジクロロメタンのようなハロゲン化炭化水素などの炭素源化合物を供給し、接触させることにより、前記加熱された基材の表面で熱分解炭素を生成沈積させる方法がある。この際、炭化水素などの熱分解される成分の濃度はキャリアガスを使用して、所望の特性の炭素が生成沈積するように調整する必要がある。このような濃度調整に用いるキャリアガスとしては、水素が使用される。熱分解される成分の濃度は、熱分解の温度（加熱された基材の表面の温度）、反応容器内の圧力、原料ガスの流速などの条件に

よっても調節する必要があり、好ましい特性の炭素が沈積される条件を選択する必要がある。

【0006】また、前記反応容器内の圧力条件は、熱分解炭素の沈積層の均一性、ルツボ内面の平滑性を左右する重要なものであり、減圧下、例えば50 Torr以下、好ましくは30 Torr以下で行うことが望ましい。従って、本発明のルツボの製造には、前記化学気相蒸着法を工夫して、真空容器を用いて行われる。例えば、一般に沈積する熱分解炭素の特性は熱分解炭素を生成沈積させる表面の温度の影響を受けるから、該表面温度を熱分解炭素を生成沈積させる工程中あまり変動しないような加熱手段、例えば輻射加熱、誘導加熱、赤外放射加熱などのような加熱手段を用い、また前記熱分解表面の温度を、例えば放射温度計、光高温計などにより監視しながら制御することが重要である。また、加熱手段としては、ルツボ型に対応した形状の黒鉛ヒーターを、前記ルツボ型に対応するように配置して使用することによって、熱分解炭素が生成沈積される表面の温度を均一にすることができる。また、炭素源化合物とキャリアガスとの混合物の供給手段及び排気手段を工夫することにより、ルツボ型表面での熱分解炭素の生成沈積制御できる。こうした手段により、熱分解炭素の生成沈積初期の特性と終期の特性との差を小さくすることができ、生成沈積層の厚さ方向の特性の違いによる、ルツボの加熱-冷却サイクルにおける、層剥離やクラックの発生の原因を除去することができる。

【0007】また、沈積面に垂直方向の平均熱膨張係数と沈積面に平行方向の熱膨張係数の違いも、熱分解炭素層、例えば黒鉛層の沈着後の冷却時に大きなひずみを生じ、層状のき裂や、剥離を起こしやすい原因となるので、できるだけ近づける、換言すれば異方比ができるだけ小さくなるように、熱分解炭素を生成沈積する条件を設定することが重要である。特に沈着層の厚さを大きくする場合には、異方性が大きくなる傾向があるので、特に注意を要する。ルツボ型には、形成されるルツボができる限りルツボ型からの不純物の拡散などによる不純物の影響を受けることがないように、純度を高めるためたものを使用する必要がある。従って高純度、例えば全灰分が10 ppm以下の黒鉛材料からなるルツボ型を使用することが好ましい。高純度化の手段としては、従来から用いられている、ハロゲンガス雰囲気下での精製処理などを用いることができる。また、ルツボ型からのガスの発生も、生成沈積される炭素の平滑性及び緻密性に悪影響を与えるから、少なくする必要がある。ルツボ型を形成する炭素材料、例えば黒鉛材料の熱膨張率は、25℃~400℃において、 $3\sim6\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度のものが使用される。その値は熱分解炭素の熱膨張率が $1.7\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度であるから、両者の熱膨張率差によって、冷却することで、形成されたルツボをルツボ型から取り外すことができる。

【0008】また、該ルツボ内面の表面粗度 R_{max} は10 μm 以下、好ましくは5 μm 以下とすることが望ましい。熱分解化合物としては前記したものが使用される。ハロゲン化炭化水素を使用すると、熱分解温度が比較的低い条件において、ルツボの製造を実施することができる。前記ルツボの製造に使用される熱分解化合物及びキャリアガスなどの材料や反応器を構成する材料なども、反応容器内に不純物が持ち込み、ルツボの純度を下げないように、精製又は浄化しておくことが必要である。

【0009】

【実施例】実施例1

ルツボの製造。

図1に示すように、種子結晶収納部を形成する部分を有する、垂直ブリッジマン法ルツボの内側形状に対応する外形を有し、内側には垂直ブリッジマン法ルツボの内側形状に対応する形状に成形された高純度の黒鉛製のルツボ型を真空炉内に配置する。該ルツボの外側の表面粗度は5 μm であり、全灰分は10 ppmである。該ルツボの外表面に対抗するように、前記ルツボ表面に対応する形状の黒鉛製の抵抗加熱ヒータ（又は誘導加熱手段）を配置する。炉内を真空ポンプにより30 Torrまで減圧した。前記ヒータ（又は誘導加熱手段）に通電し、熱分解炭素が生成沈積する表面の温度を放射温度計で監視して、該表面の温度を前記沈積作業中常に2200℃にあるように制御した。熱分解する化合物としてプロパンを使用し、沈積厚さ1.5 mm以上になるまで前記反応を継続した。沈積反応を終了した後、これを常温に戻した。この状態でルツボ型とルツボ型該表面に形成されたルツボとは、熱膨張率の違いにより分離しており、形成されたルツボをルツボ型から容易に取り外すことができた。

【0010】得られたルツボの全灰分量は、5 ppmであった。また、ルツボの厚さ方向の熱膨張率は、 $1.7\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。また熱分解炭素の生成沈積初期の炭素層の表面に平行な方向の熱膨張率は、 $1.1\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ で、該沈積終期の炭素層の表面に平行な方向の熱膨張率は、 $1.1\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、その比は1であった。なお、前記測定用には、それぞれの表面から厚さ1 mmの試料を採取して用いた。得られた、ルツボの加熱-冷却サイクルにおける特性を調べるため、1000℃に加熱、10℃/分の冷却サイクルを繰り返した。結果は割れ、クラック等の発生は認められず、良好であった。

【0011】該ルツボを使用した単結晶の製造。前記工程で作成したルツボを従来から用いられていた垂直ブリッジマン法による結晶育成装置に取り付けた。種子結晶収納部にGaP種結晶を入れ、結晶育成ルツボ本体に原料であるGaP多結晶を入れた。原料をルツボ内で熔融し、温度分布のある炉内を移動させ、一端より融液を順

次固化させる従来からの手法により結晶成長させた。得られた結晶は不純物の少ない、良好な品質であった。

【0012】

【発明の効果】本発明のルツボは、単一の炭素材料からなり、表面が平滑で不純物が少ないから、得られる結晶の純度も高く、結晶の成長もよく、且つ熱サイクルに対する耐性も優れている。

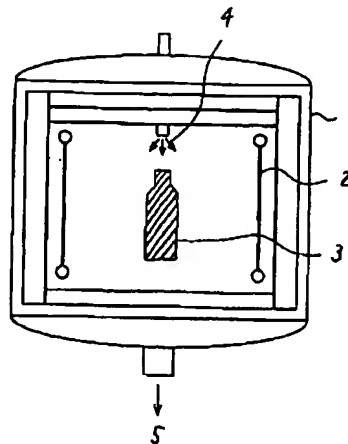
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る単結晶成長用ルツボを製造する装置の概略図である。

【符号の説明】

- | | | |
|--------|-------|-----------|
| 1 反応容器 | 2 ヒータ | 3 黒鉛製ルツボ型 |
| 4 反応ガス | 5 排気 | |

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 堀尾 泰臣
岐阜県大垣市青柳町300番地 イビデン株
式会社青柳工場内

Fターム(参考) 4G077 AA02 BA04 EG02 HA12 MA02

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**